

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-45905

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) IntCl.⁹

C 0 8 G 69/24

識別記号

NSF

庁内整理番号

F I

C 0 8 G 69/24

NSF

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-204744

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月2日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 李 晶

東京都文京区後楽1丁目5番3号

(72) 発明者 西郷 和彦

東京都文京区向丘1丁目20番6号 ファミール本郷303号

(72) 発明者 北澤 宏一

東京都文京区向丘1丁目20番6号 ファミール本郷1301号

(74) 代理人 弁理士 須田 正義

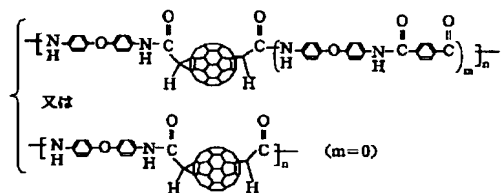
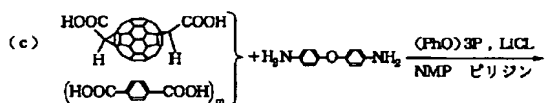
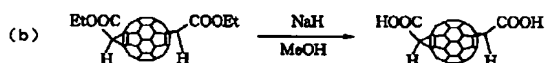
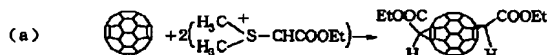
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレンを含む共重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光学素子、電気素子、電子材料、或いは磁性材料としての機能をより有効に発揮し得るフラーレンを含む共重合体を得る。

【解決手段】 本発明の共重合体はフラーレンを主鎖に含む鎖状ないし架橋された共重合体であって、フラーレンからの結合のための二つの引出し部がシクロプロパン環により構成される。この共重合体は、 $C_{60}(COOH)_2$ 、 H_2 のビスシクロプロポネイトアダクトモノマーを m -イソフタル酸とともに、或いは m -イソフタル酸を用いることなく、4,4'-ジアミノジフェニールエーテルのような二つのアミノ基を有しかつ共役二重結合性を有するモノマーにより直接縮合重合することにより作られる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレンを主鎖に含む鎖状ないし架橋された共重合体において、前記フルーレンからの結合のための二つの引出し部がシクロプロパン環であることを特徴とするフルーレンを含む共重合体。

【請求項2】 フラーレンがプロトタイプフルーレン(C_{60})である請求項1記載のフルーレンを含む共重合体。

【請求項3】 $C_{60}(COOH)_2H_2$ のビスシクロプロポネイトアダクトモノマーを二つのアミノ基を有しかつ共役二重結合性を有するモノマーにより直接縮重合してフルーレンを主鎖に含む鎖状ないし架橋された共重合体を得るフルーレンを含む共重合体の製造方法。

【請求項4】 $C_{60}(COOH)_2H_2$ のビスシクロプロポネイトアダクトモノマーをm-イソフタル酸とともに二つのアミノ基を有しかつ共役二重結合性を有するモノマーにより直接縮重合してフルーレンを主鎖に含む鎖状ないし架橋された共重合体を得るフルーレンを含む共重合体の製造方法。

【請求項5】 二つのアミノ基を有しかつ共役二重結合性を有するモノマーが4,4'-ジアミノジフェニルエーテルである請求項3又は4記載のフルーレンを含む共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な機能性材料として有用なフルーレン (fullerene) を主鎖に含む鎖状ないし架橋された共重合体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】炭素原子のみからなる球状化合物であるフルーレンの存在が明らかにされ、マクロ量の合成法が確立されたのは1990年になってからである。フルーレンは炭素60個からなる C_{60} 及びそれ以上の偶数個の炭素からなる高次フルーレン (higher fullerene) の総称であり、12個の5員環と20個又はそれ以上の5員環、6員環或いは7員環を含んでいる。特に C_{60} に代表されるフルーレンは、その特殊な電子系に起因する導電性、超導性、光導電性、磁性などの有用な性質などを備えることから、近年新たな機能性材料として注目されつつあり、光学素子、電気素子、電子材料、磁性材料等への用途が見込まれている。即ち、プロトタイプフルーレン (prototypical fullerene) である C_{60} は、バッキンスタフルーレン (buckminsterfullerene) 又はバッキーボール (buckyball) と呼ばれ、ダイヤモンド、グラファイトに次ぐ新規な第三の形状を有する結晶炭素である。その分子構造は載頭二十面体の頂点に配置された60個の炭素原子のクラスター (分子構造体) であり、 C_{60} 分子は分子サイズの公式サッカーボールに類

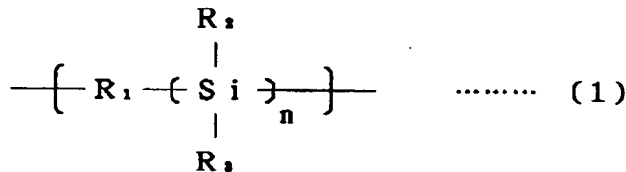
似する。

【0003】フルーレンを含む重合体は、フルーレンの分子サイズが大きいことや、分子の電子準位が半導体的な範囲にあって電子が容易に伝導することから、機械的、電気的、磁氣的、熱的諸特性において特異な有用な性質を示すことが期待されている。しかし、フルーレンを含む重合体の多くは、従来と類似する高分子の主鎖にフルーレンが側鎖の一部として取り込まれるものであった。これに対して、高分子の主鎖そのものの一部としてフルーレンを取り込むことができれば、フルーレンを介して高分子の主鎖の性質が決定されるため、高分子の性質に新たな特性を備えることが期待される。このような観点から、フルーレンを含む共重合体は、元来のフルーレンと同じ上述した有用な性質を有することが期待されている。しかし、このフルーレンを含む共重合体を C_{60} そのものを出発モノマーにして製造すると、 C_{60} は重合時にその載頭二十面体のどこに結合を生じさせるかを規定できないために、載頭二十面体の様々な異なる二つの位置から結合を生じる。これまで、 C_{60} をペンダントグループとして高分子の側鎖に導入する多くの研究がなされている (7)Patil, A.O.; Schriver, G.W.; Carstensen, B.; Lundberg, R.D. Polym. Bull. 1993, 30, 187, (1)Geckeler, K.E.; Hirsch, A. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 3850, (7)Hawker, C.J. Macromolecules 1994, 27, 4836, (1)Bergraber, D.E.; Gray, H.N. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 645, (7)N. Zharg, S.R. Shricker, and F. Wudl, Chemistry of Materials. (1995) 7 441, (7)S. Shi, K.C. Khemani, Q.C. Li and F. Wudl, J. Am. Chem. Soc. (1992) 114 10656, (7)M. Berrada, Y. Hashimoto, and S. Miyata, Chem. Mater. (1994) 6 2023)。

【0004】一方、 C_{60} を高分子の主鎖に含む研究は僅かながらなされていたが (7)T. Cao and S.E. Webber, Macromolecules. (1995) 28 3761, (7)C.E. Bunker, G.E. Lawson, Y.P. Sun, Macromolecules. (1995) 28 3743, (7)T. Cao and S.E. Webber, Macromolecules. (1996) 29 3826, (7)A. Camp, A. Lary, and W.T. Ford, Macromolecules. (1995) 28 7959)、これらは主鎖中に C_{60} を含んでも、 C_{60} からの結合手が出る位置が載頭二十面体のどこから出るかを規定することができず、しかも C_{60} の主鎖内での取り込みの分量も正確に規制することができなかった。

【0005】特許公開公報には、フルーレンを主鎖に含む鎖状の共重合体として、次の式(1)に示すフルーレンと特定のオルガノシラン化合物との共重合構造をもつ「フルーレン-オルガノシラン共重合体」が掲載されている (特開平7-62105)。この共重合体は、主鎖にケイ素原子を有するために感光性樹脂としての機能を有し、かつTHF (テトラヒドロフラン) に可溶であるため、成膜を容易に行うことができる。このため、成膜後にこの共重合体の膜に所望のパターンを有するマスク

を介して露光することにより、物性の異なる所望のパターンを形成することができる。この露光部においてオルガノシラン骨格が酸化され、オルガノシロキサン骨格が生成される。従って、例えば電気伝導度や、屈折率などについて物性の異なるパターンを形成すれば、フラレー*



【0007】但し、 R_1 はフラレーン類、 n は1以上の整数、 n 個の R_1 及び R_2 は置換又は非置換の炭化水素基であれば、全て異なるものであっても同じものであってもかまわない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記共重合体は、①フラレーンそのものを共重合の出発モノマーとしているため、 C_{60} は重合時にその載頭二十面体のどこに結合を生じさせるかを規定できないために、得られた共重合体は種々の異性体を含み、機能性の純粋さが失われる欠点があった。②また C_{60} から一重結合の結合手を介して高分子を形成すると、 C_{60} の有する共役二重結合性が外部に拡大されないため、高分子の電子機能を変化させるうえで不十分であった。そのため、上記フラレーン-オルガノシラン共重合体などの従来のフラレーンを含む重合体では、高分子の主鎖にフラレーンを、共役結合性を主鎖中にまで拡大する形で取り込むことができず、結果として、従来のフラレーンを主鎖に含む重合体は、その分子構造に起因して、光学素子、電気素子、電子材料、或いは磁性材料としての機能を十分に発揮しにくい不具合があった。

【0009】本発明の目的は、光学素子、電気素子、電子材料、或いは磁性材料としての機能をより有効に発揮し得るフラレーンを含む共重合体及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、図1(c)の右辺に示すように、フラレーンを主鎖に含む鎖状ないし架橋された共重合体において、フラレーンからの結合のための二つの引出し部がシクロプロパン環であることを特徴とするフラレーンを含む共重合体である。フラレーンの表面の二箇所ないしそれ以上の箇所より、シクロプロパン環を介して官能基を有するフラレーン派生体をモノマーとして用い、この官能基を縮合反応を生じる異なった官能基を有するもう一種類のモノマーと重合させることで、この官能基の異なる二種類のモノマーが必ず交互に主鎖中に並ぶことを可能にする。またこのために二箇所に官能基を有するモノマーでは鎖状の重合体を得られ、三箇所以上に官能基を有するモノマー

*ンの持つ光学的機能などを発揮する光ファイバや光コンピュータなどの実現を期待し得るものである。

【0006】

【化1】

では架橋した重合体となる。ここでフラレーン両側からの引出し部、即ち双方の分枝をシクロプロパン環にすることにより、球状炭素化合物であるフラレーンの内部と外部とが共役鎖で繋がれる。この構造では、電子がフラレーン内部で動けることは勿論、共役鎖を介してフラレーン外部においても動くことができる。

【0011】このことを図2を用いて説明する。図2

(a)に示すように、仮にフラレーンより一重結合の手を出すと、このことは可能であるが、共役結合性は破れてしまう。これに対して、本発明では図2(b)に示すようにフラレーンよりシクロプロパン環を介した結合手を引出しているため、公知のことではあるが、シクロプロパン環がその強い変形によって、ある程度二重結合性を示す。このことから、図2(c)に示すような一重結合と二重結合とが交互に並ぶ概念的な共役結合を空間的に延長できる。この共役結合を延ばして、ドーピングなどにより完全に繋がれば、直流的にも導電体を作ることができる。また完全に繋がらなくても交流導電性を生じるか、又は誘電率を大きくすることができる。更に光学定数(屈折率)が大きくなるか、或いは非線形光学定数が大きくなるため、非線形光学素子としての利用が考えられる。この結果、この共重合体がより有効な光学素子、電気素子、電子素子、或いは磁性材料としての機能を発揮し得る。

【0012】請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、フラレーンがプロトタイプフラレーン(C_{60})であるフラレーンを含む共重合体である。 C_{60} は他の高次フラレーンと比較して、最も大量に生産可能で、分離精製し易く入手が容易である上、フラレーン内部における電子の挙動がより活発であるため、機能性材料としてより好適になる。請求項1及び2に係る共重合体は、NMP(N-メチル-2-ピロリジノン)及びDMAC(N,N-ジメチルアセトアミド)に可溶であり、この溶液をコーティングすれば、薄膜の形態で得られる。

【0013】請求項3に係る発明は、 C_{60} 、(COOH)₂、 H_2 のビスシクロプロポネイトアダクトモノマー(monomer of biscycloproponated adduct)を二つのアミノ基を有しかつ共役二重結合性を有するモノマーにより直接縮合重合してフラレーンを主鎖に含む鎖状ないし架橋さ

れた共重合体を得るフラーレンを含む共重合体の製造方法である。球状炭素化合物の異なる二つの位置から分枝を生じる $C_{60}(COOH)_2H_2$ のビスシクロプロポネイトアダクトをモノマーとしているため、これらの分枝の位置を予め決めておくことにより反応サイトを決定でき、主鎖にのみフラーレン(C_{60})が配位され、カルボン酸とアミンの脱水共重合反応により、その引出し部がシクロプロパン環構造となる。

【0014】請求項4に係る発明は、 $C_{60}(COOH)_2H_2$ のビスシクロプロポネイトアダクトモノマーをm-イソフタル酸とともに二つのアミノ基を有しかつ共役二重結合性を有するモノマーにより直接縮重合してフラーレンを含む共重合体の製造方法である。m-イソフタル酸を用いると、 $C_{60}(COOH)_2H_2$ のビスシクロプロポネイトアダクトが溶媒に溶け易くなって縮重合反応が容易になり、しかも重合体の分子量を調節し易くなる。

【0015】請求項5に係る発明は、請求項3又は4に係る発明であって、二つのアミノ基を有しかつ共役二重結合性を有するモノマーが4,4'-ジアミノジフェニールエーテルであるフラーレンを含む共重合体の製造方法である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のフラーレンとしては、プロトタイプフラーレン(C_{60})が前述した理由で最も好適であるが、これに限らず、 C_{70} 、 C_{74} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 、 C_{96} 等でもよい。本発明の共重合体は、例えば図1(c)の左辺に示すようなモノマーを用いて製造することができる。ここで示された反応では、アミノ基を2つ有するモノマーとカルボキシル基を2つ有するモノマーとの間で縮合により重合が進行する。カルボキシル基を有するモノマーとしては、フラーレンを含む $C_{60}(COOH)_2H_2$ を基本とする。この共重合体は、 $C_{60}(COOH)_2H_2$ のビスシクロプロポネイトアダクトモノマーをm-イソフタル酸とともに二つのアミノ基を有しかつ共役二重結合性を有するモノマーにより直接縮重合することにより製造することが好ましいが、m-イソフタル酸を用いることなく、 $C_{60}(COOH)_2H_2$ のビスシクロプロポネイトアダクトモノマーを二つのアミノ基を有しかつ共役二重結合性を有するモノマーにより直接縮重合することにより製造してもよい。

【0017】m-イソフタル酸($C_6H_4(COOH)_2$)を用いるのは、共役結合性を有し、重合体の分子量の調節が容易であるからである。m-イソフタル酸を用いる場合、 $C_{60}(COOH)_2H_2$ のビスシクロプロポネイトアダクトとm-イソフタル酸のモル比1:xは、xの値が0~100の範囲から選ばれる。好ましくは1:0、2~1:50の範囲である。このxがゼロ以外の場合には、

本発明の共重合体は、化学構造上、1,4-オキシビスフェニレン・フラーレンビスメタノカーボキシアミドとイソフタレンアミドの共重合高分子(poly(1,4-oxybisphenylene fullerenebismethanocarboxamide-co-isophthalamide))で表される。図1(c)の重合量を示すnの値は10~10000の範囲から選ばれる。ここにおいて用いられるフラーレン派生体モノマーはフラーレンからの結合手がシクロプロパン環を有しているものであれば良く、重合を生じる官能基までの間に共役二重結合性を有することが望ましい。

【0018】またアミノ基を有するモノマーとして、二つのアミノ基を有するモノマーであって、共役二重結合性を有することが必要である。4,4'-ジアミノジフェニールエーテルが例示される。更に、共重合体の製造時に用いる $C_{60}(COOH)_2H_2$ のビスシクロプロポネイトアダクトモノマーは、各種の異性体のうち、図2(b)に示すトランス-1のみを用いると、主鎖がリニアになり、各種特性がより有効に発揮する。しかし、本発明では、上記トランス-1のみの異性体に限らず、トランス-2、トランス-3、又はトランス-4のいずれかのみを分別して用いることもできる。

【0019】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに説明する。

<実施例1>

(a) スルフォニウムイリドの合成

スルフォニウムイリド(sulfonium ylide)は公知の方法により合成した。即ち、1モルの硫化ジメチルを1モルのプロモ酢酸エチルとともに N_2 雰囲気下、室温で24時間攪拌した。これにより臭化ジメチルエチルスルホニウム($(CH_3)_2SCH_2COOC_2H_5Br$)が析出された。濾別した臭化ジメチルエチルスルホニウムを真空中で乾燥して溶媒を除去した。この臭化ジメチルエチルスルホニウムをTHFとともに N_2 雰囲気下で24時間、当量のNaHと反応させた。反応液を濾過してNaBrを除去した後、黄色の残液を蒸発してTHFを除去し、黄色の油性のスルフォニウムイリド($(CH_3)_2SCH_2COOC_2H_5$)を得た。

【0020】(b) $C_{60}(COOH)_2H_2$ の合成

図1(a)の反応式に示すように、300mlのトルエン中に C_{60} を400mg入れて攪拌して C_{60} のトルエン溶液を調製し、この溶液を N_2 雰囲気下で0℃に保った後、この溶液に、20mlのトルエン中に上記(a)で得られた181mgのスルフォニウムイリドを溶解したスルフォニウムイリドのトルエン溶液を約1時間かけてゆっくり滴下して $C_{60}(COOEt)_2H_2$ を合成した。この反応生成物には、モノアダクトと、ビスアダクト(トランス-1、トランス-2、トランス-3、トランス-4、e-アダクト)と、トリスアダクトの異性体を有する。液体クロマトグラフィーの分離カラムを用いて、これ

らの異性体を有する反応合成物から球状炭素化合物のC₆₀の相対向する両側に分枝を生じるトランス-1のみを分別した。

【0021】次いで、図1(b)の反応式に示すように、C₆₀(COOH)₂H₂であるトランス-1のみのビスアダクト100mgをN₂気流下で70mlのトルエンに溶解し、この溶液をモル比で約20倍のNaHとともに攪拌しながら、1mlのメタノールを添加すると、ガス発生とともに生成物であるC₆₀(COOH)₂H₂のビスアダクトが直ちに析出した。この生成物をトルエン、ヘキサン、希硫酸で洗浄、濾過し、更にそのpHが7となるように水で洗浄した。最後に真空下で一昼夜乾燥し、約70mgのC₆₀(COOH)₂H₂のビスアダクトを得た。

【0022】(c) 重合

直接縮合重合法により、C₆₀を主鎖に含む鎖状の共重合体を製造した。即ち、図1(c)の反応式に示すように、上記C₆₀(COOH)₂H₂のビスアダクトとm-イソフタル酸の混合物(混合モル比1:1)0.2mmolと、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.2mmolと、トリフェニルフォスファイト0.4mmolとをN₂気流下で、NMP1mlに溶解した。この溶液に、0.6mMのLiClが0.1mlのピリジンに溶解した液を加え、110℃で3時間攪拌した。粘度が上昇するにつれ、NMP10mlを更に加えた。続いてこの溶液を150mlのメタノール中に注入した。これにより、針状析出物を得た。この針状析出物をメタノールで3回洗浄した後、更にメタノール中で30分間煮沸してNMP、ピリジン及び他の副産物を除去した。これを真空下、60℃で12時間乾燥することにより、110mgの針状析出物を得た。

【0023】<実施例2>共重合時のC₆₀(COOH)₂H₂のビスアダクトとm-イソフタル酸の混合物の混合モル比を1:5にした以外は、実施例1と同様にして88mgの針状析出物を得た。

【0024】<実施例3>共重合時のC₆₀(COOH)₂H₂のビスアダクトとm-イソフタル酸の混合物の混合モル比を1:50にした以外は、実施例1と同様にして71mgの針状析出物を得た。

【0025】<実施例4>共重合時のC₆₀(COOH)₂H₂のビスアダクトとm-イソフタル酸の混合物の混合モル比を1:0(m-イソフタル酸を不使用)にした以外は、実施例1と同様にして115mgの塊状析出物を得た。

【0026】<比較例1>プロトタイプフラーレン(C₆₀)を比較例1とした。

【0027】<比較例2>共重合時のC₆₀(COOH)₂H₂のビスアダクトとm-イソフタル酸の混合物の混合モル比を0:1(C₆₀(COOH)₂H₂のビスアダクトを不使用)にした以外は、実施例1と同様にして70mgの

針状析出物を得た。

【0028】<得られた針状析出物の特性>

(1) 赤外分光分析

実施例1のC₆₀(COOH)₂H₂のビスアダクトモノマー(図3において符号aで示す)のトルエン溶液と実施例1の最終の針状析出物(図3において符号bで示す)より作製した薄膜について、赤外吸収スペクトルによる分光分析を行った。その結果を図3に示す。図3の矢印から明らかなように、C=O結合の伸縮モードの赤外吸収ピークがモノマー(符号a)では1720cm⁻¹であったものが、最終の針状析出物(符号b)では1660cm⁻¹にずれていた。これにより、隣接するC-N結合の形成が最終の針状析出物に認められ、この針状析出物が本発明の共重合体であることが認められた。他の実施例2~4についても同様の結果が得られた。

【0029】(2) 分子量測定

実施例2の最終の針状析出物について光分散測定を行い、平均分子量を求めたところ、約6×10⁴であった。更に実施例1~3の最終の針状析出物について、粘度係数測定法により平均分子量を求めたところ、分子量はm-イソフタル酸の混合量が増すにつれて大きくなることが示された。

【0030】(3) 成膜性

実施例1~3の最終の針状析出物をNMPにそれぞれ溶解し、各溶液をガラス板にコーティングしてそれぞれ厚さ0.1~0.3μmの薄膜を形成した。ここで、モル比1:50の実施例3の溶液はその真性粘度が1.4g/dLであり、モル比1:5の実施例2の溶液はその粘度が1.2g/dLであり、モル比1:1の実施例1の溶液はその粘度が0.7g/dLであった。実施例1の共重合体液から形成された薄膜は、濃い茶色を呈し、わずかにひび割れ、可撓性に乏しかった。これに対して実施例2及び3の共重合体から形成された薄膜は透明な淡茶色を呈し、ひび割れはなく、可撓性に富んでいた。

【0031】(4) 熱的安定性

実施例2の最終の針状析出物をN₂気流中で加熱した。260℃までその性状に変化はみられず、熱的に安定なことが判った。200℃加熱後の実施例2の最終の針状物について、上記(3)と同様にして成膜性を確認したところ、加熱前と不変であった。

【0032】(5) 紫外可視スペクトル測定

実施例1~4及び比較例1, 2の最終の針状析出物について、紫外可視スペクトルによる吸収の程度を調べた。図4に示すように、これらの共重合体のスペクトルは低モル比の1:50(実施例3)での広い禁止帯幅のインシュレータから高モル比の1:1でのより狭い禁止帯幅のインシュレータまで変化した。カリウムをドープしたモル比1:1の共重合体(実施例1)は室温で約500Ω・cm⁻¹の抵抗値を示した。このことは実施例の共重合体が元来のフラーレンの特性を組合せ得ることを示し

ている。図4から明らかなように、 C_{60} を含まないm-イソフタル酸と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルからの共重合体(比較例2)は3.2eVまで吸収が見られず、無色であった。 C_{60} の含有量が増えるに従って(実施例3→実施例2→実施例1→実施例4)、吸収端が長波長側に伸び、モル比が1:1の共重合体(実施例1)では1.7eV付近の低いエネルギーまで吸収端が伸び、濃い茶色を呈した。

【0033】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の共重合体はフラレンからの結合のための二つの引出し部をシクロプロパン環により構成し、フラレンの共役二重結合性を高分子主鎖中に拡張することにより、光学素子、電気*

*素子、電子材料、或いは磁性材料としての機能をより有効に発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

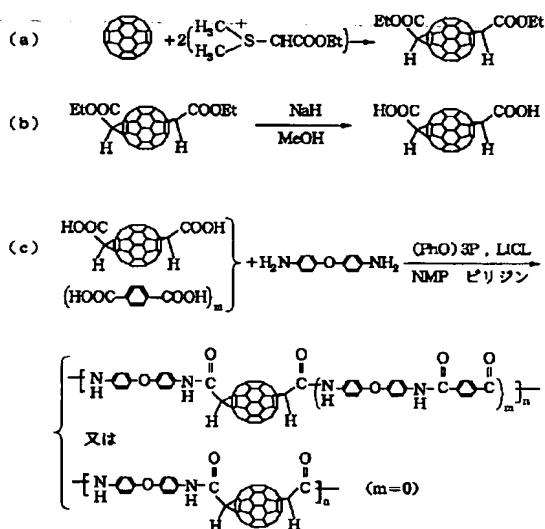
【図1】本発明の共重合体の製造を工程順に反応式で示す図。

【図2】共重合体のフラレンからの結合のための二つの引出し部の構造を示す図。

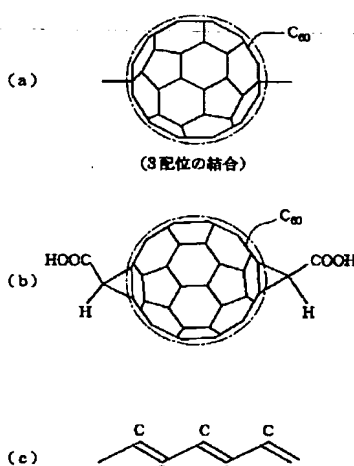
【図3】実施例1の C_{60} 、 $(COOH)_2$ 、 H_2 のビスアダクトモノマーと実施例1の最終の針状析出物の赤外吸収スペクトル線図。

【図4】実施例1~4及び比較例1、2の紫外可視スペクトルによるエネルギー吸収状況を示す図。

【図1】

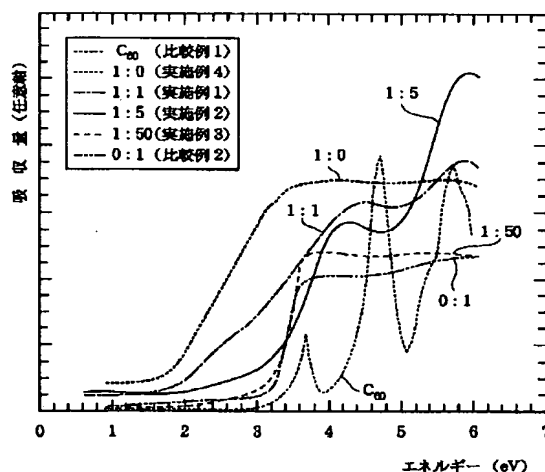
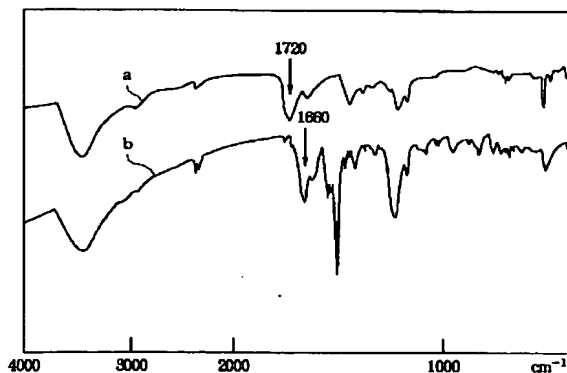


【図2】



【図4】

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 正田 和康
東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三
菱マテリアル株式会社開発本部内

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-045905

(43)Date of publication of application : 17.02.1998

(51)Int.Cl.

C08G 69/24

(21)Application number : 08-204744

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 02.08.1996

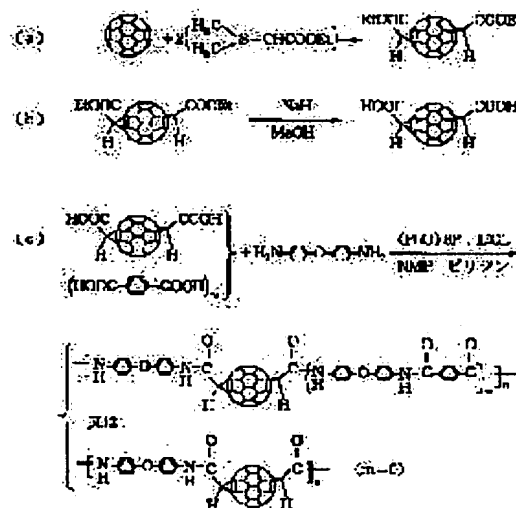
(72)Inventor : RI AKIRA
SAIGO KAZUHIKO
KITAZAWA KOICHI
HIKITA KAZUYASU

(54) FULLERENE-CONTAINING COPOLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fullerene-containing copolymer which can exhibit more effectively functions as an optical element, an electrical element, an electronic material or a magnetic material.

SOLUTION: This copolymer is a chain-like or crosslinked copolymer containing fullerene in the main chain, wherein the two bonding sites of fullerene are each composed of a cyclopropane ring. This copolymer is prepared by directly polycondensing a C₆₂(COOH)₂H₂/biscyclopropanate adduct monomer alone or together with m-isophthalic acid with a monomer having two amino groups and having conjugated double bonds (e.g. 4,4'-diaminodiphenyl ether).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3166825

[Date of registration]

09.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The copolymer which contains the fullerene characterized by the two cash-drawer sections for association from said fullerene being cyclopropane rings in the shape of a chain which contains fullerene in a principal chain, and the copolymer over which the bridge was constructed.

[Claim 2] The copolymer containing the fullerene according to claim 1 whose fullerene is prototype fullerene (C60).

[Claim 3] The manufacture approach of the copolymer containing the fullerene which obtains the shape of a chain which carries out a direct condensation polymerization by the monomer which has two amino groups for the bis-SHIKUROPONEITO adduct monomer of C62(COOH) 2H2, and has conjugated-double-bond nature, and contains fullerene in a principal chain, and the copolymer over which the bridge was constructed.

[Claim 4] The manufacture approach of the copolymer containing the fullerene which obtains the shape of a chain which carries out a direct condensation polymerization by the monomer which has two amino groups for the bis-SHIKUROPONEITO adduct monomer of C62(COOH) 2H2 with m-isophthalic acid, and has conjugated-double-bond nature, and contains fullerene in a principal chain, and the copolymer over which the bridge was constructed.

[Claim 5] The manufacture approach of the copolymer containing the fullerene according to claim 3 or 4 whose monomer which has two amino groups and has conjugated-double-bond nature is the 4 and 4'-diamino diphenyl ether.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the shape of a chain which contains fullerene (fullerene) useful as new high-performance material in a principal chain, the copolymer over which the bridge was constructed, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Existence of the fullerene which is the spherical compound which consists only of a carbon atom was clarified, and the synthesis method of the amount of macroes was established, after it was set to 1990. Fullerene is a generic name of high order fullerene (higher fullerene) which consists of C60 and even carbon beyond it which consist of 60 carbon, and includes 12 membered-rings [five], 20 pieces or five membered-rings beyond it, six membered-rings, or seven membered-rings. The fullerene represented by especially C60 is attracting attention as high-performance material new in recent years from having useful properties, such as conductivity resulting from the special electronic system, superconduction nature, a photoconductivity, and magnetism, etc., and the application to an optical element, an electric element, an electronic ingredient, a magnetic material, etc. is expected. That is, C60 which is prototype fullerene (prototypical fullerene) is also called buckminsterfullerene (buckyminsterfullerene) or a buckyball (buckyball), and is a diamond and crystal carbon which has the third new configuration which ranks second to graphite. The molecular structure is the cluster (molecular structure object) of 60 carbon atoms arranged at the top-most vertices of a truncated icosahedron, and C60 molecule is similar to the formula football of molecule size.

[0003] It is expected from being in the range with that the polymer containing fullerene has the large molecule size of fullerene and the electronic level of a molecule like a semi-conductor, and an electron conducting easily mechanical, electric, and that a unique useful property will be shown in many magnetic and thermal properties. However, many of polymers containing fullerene were those by which fullerene is incorporated by the principal chain of the former and a similar macromolecule as some side chains. On the other hand, if fullerene can be incorporated as a part of principal chain of a macromolecule itself, since the property of the principal chain of a macromolecule will be determined through fullerene, equipping the property of a macromolecule with a new property is expected. From such a viewpoint, it is expected that the copolymer containing fullerene will have the same useful property as original fullerene mentioned above. However, if C60 themselves are made into a start monomer and the copolymer containing this fullerene is manufactured, since it cannot specify where [of that truncated icosahedron] C60 produces association at the time of a polymerization, association is produced from two different locations where truncated icosahedrons are various. The former, C60 is made into a pendant group. Many researches introduced into the side chain of a macromolecule are made. A. (a) Patil, A.O.;Schriver, G.W.;Carstensen, B.;Lundberg, and R.D.Polym.Bull. -- 1993, 30,187, (b) Geckeler, and KE.;Hirsch -- J. Am.Chem.Soc.1993, 115 and 3850, (c) Hawker, C.J.Macromolecules 1994, 27, and 4836, (d) Bergbreiter, D.E.;Gray, and H.N. J. -- Chem.Soc. and Chem.Comm. -- 1993, 645, and (**) -- N.Zharg, S.R.Shriker, and and F.Wudl -- Chemistry of Materials.(1995) 7 441, S(mosquito).Shi, and KC.Khemani, Q. -- C.Li and F.Wudl, J.Am.Chem.Soc.(1992) 114 10656, and (**) -- M.Berrada, Y.Hashimoto, and S.Miyata, and Chem.Mater.(1994) 6 2023.

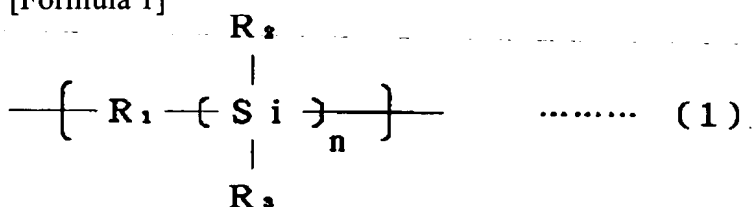
[0004] On the other hand The research which contains C60 in the principal chain of a macromolecule slightly Although made () [(h) T.Caoand] S. -- E.Webber, Macromolecules.(1995) 28 3761, and (**) -- C.E.Bunker, G.E.Lawson, and Y.P.Sun -- Macromolecules.(1995) 28 Macromolecules. (1995) 3743 and (**) -- T.Cao and

S.E.Webber, Macromolecules.(1996) 29 3826, and (**)-- A.Camp, A.Lary, and W.T.Ford -- Although 28 7959 and these contained C60 in the principal chain, they could not specify where [of a truncated icosahedron] the location out of which the joint hand from C60 comes would come out from, and, moreover, were not able to regulate correctly the daily dose of the incorporation within the principal chain of C60, either.

[0005] The "fullerene-organosilane copolymer" which has the copolymerization structure of the fullerene shown in the following formula (1) as a copolymer of the shape of a chain which contains fullerene in a principal chain, and a specific organosilane compound in a patent public presentation official report is carried (JP,7-62105,A). Since it has a silicon atom in a principal chain, this copolymer has a function as a photopolymer, and since it is meltable to THF (tetrahydrofuran), it can be formed easily. For this reason, the desired pattern with which physical properties differ can be formed by exposing through the mask which has a desired pattern on the film of this copolymer after membrane formation. An organosilane frame oxidizes in this exposure section, and the ORGANO siloxane frame is generated. If the pattern with which it follows, for example, physical properties differ about electrical conductivity, a refractive index, etc. is formed, implementation of an optical fiber, an optical computer, etc. which demonstrate the optical function which fullerene has can be expected.

[0006]

[Formula 1]



[0007] However, if the integer of 1 more than, and n R2 and R3 are a permutation or an unsubstituted hydrocarbon group, even if fullerene differs from n altogether and it is the same, it will not care about R1.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since it was not able to specify where [of the truncated icosahedron] C60 produces association at the time of a polymerization since the above-mentioned copolymer makes the ** fullerene itself the start monomer of copolymerization, the obtained copolymer had the fault in which the purity of functionality is lost including various isomers. ** If a macromolecule was formed through the joint hand of single association again from C60, since the conjugated-double-bond nature which C60 has would not be expanded outside, it was inadequate when changing the electronic function of a macromolecule. Therefore, in the polymer containing the conventional fullerene, such as the above-mentioned fullerene-organosilane copolymer, the polymer which cannot incorporate fullerene for conjugated bond nature to the principal chain of a macromolecule in the form expanded even into a principal chain, but contains the conventional fullerene in a principal chain as a result originated in the molecular structure, and had the fault which cannot demonstrate the function as an optical element, an electric element, an electronic ingredient, or a magnetic material fully easily.

[0009] The purpose of this invention is to offer the copolymer containing the fullerene which can demonstrate more effectively the function as an optical element, an electric element, an electronic ingredient, or a magnetic material, and its manufacture approach.

[0010]

[Means for Solving the Problem] Invention concerning claim 1 is a copolymer containing the fullerene characterized by the two cash-drawer sections for association from fullerene being cyclopropane rings in the shape of a chain which contains fullerene in a principal chain, and the copolymer over which the bridge was constructed, as shown in the right-hand side of drawing 1 (c). Two kinds of monomers from which this functional group differs are enabled to surely stand in a line in a principal chain by turns by carrying out a polymerization to one more kind of monomer which has a different functional group which produces a condensation reaction for this functional group from two places thru/or the part beyond it of the front face of fullerene, using as a monomer the fullerene descendant object which has a functional group through a cyclopropane ring. moreover -- for this reason, at the monomer which has a functional group in two places, a

chain-like polymer is obtained and it becomes the polymer which constructed the bridge by the monomer which has a functional group in three or more places. The interior and the exterior of fullerene which are a spherical carbon compound are tied by the conjugation chain by making branching of the cash-drawer section from fullerene both sides, i.e., both sides, into a cyclopropane ring here. Of course, it can be moved by this structure also in the fullerene exterior through a conjugation chain that an electron can run by the interior of fullerene.

[0011] This is explained using drawing 2. Although this is possible if the hand of single association is taken out from fullerene as shown in drawing 2 (a), conjugated bond nature will be torn. On the other hand, although it is well-known since it is beginning to ** the joint hand which minded the cyclopropane ring from fullerene as this invention shows to drawing 2 (b), a cyclopropane ring shows double bond character to some extent according to the strong deformation. The notional conjugated bond with which single association as shown in drawing 2 (c), and a double bond are located in a line by turns from this is spatially extensible. If this conjugated bond is delayed and it is completely connected by doping etc., a conductor can be made also in direct current.

Moreover, even if not connected completely, alternating current conductivity is produced or a dielectric constant can be enlarged. Furthermore, since an optical constant (refractive index) becomes large or a nonlinear optics constant becomes large, the use as a nonlinear optical element can be considered. Consequently, this copolymer can demonstrate the function as a more effective optical element, an electric element, an electronic device, or a magnetic material.

[0012] Invention concerning claim 2 is a copolymer containing the fullerene whose fullerene it is invention concerning claim 1 and is prototype fullerene (C60). C60 can be produced in large quantities as compared with other high order fullerene, and since the behavior of the electron in the top where acquisition is easy, and the interior of fullerene is [that it is easy to carry out separation purification] more active, it becomes more suitable as high-performance material. The copolymer concerning claims 1 and 2 is meltable to NMP (N-methyl-2-pyrrolidinone) and DMAC (N,N-dimethylacetamide), and if this solution is coated, it will be obtained with the gestalt of a thin film.

[0013] Invention concerning claim 3 is the manufacture approach of the copolymer containing the fullerene which obtains the shape of a chain which carries out a direct condensation polymerization by the monomer which has two amino groups for the bis-SHIKUROPUPONEITO adduct monomer (monomer of biscyclopropanated adduct) of C62(COOH) 2H₂, and has conjugated-double-bond nature, and contains fullerene in a principal chain, and the copolymer over which the bridge was constructed. Since bis-cyclo PUROPONEITO adduct of C62(COOH) 2H₂ which produce branching from two locations where spherical carbon compounds differ is made into the monomer, by deciding the location of these branching beforehand, a reaction site can be determined, coordination of the fullerene (C60) is carried out only to a principal chain, and the cash-drawer section serves as a cyclopropane ring structure by the dehydration copolymerization reaction of a carboxylic acid and an amine.

[0014] Invention concerning claim 4 is the manufacture approach of the copolymer containing the fullerene which obtains the shape of a chain which carries out a direct condensation polymerization by the monomer which has two amino groups for the bis-SHIKUROPUPONEITO adduct monomer of C62(COOH) 2H₂ with m-isophthalic acid, and has conjugated-double-bond nature, and contains fullerene in a principal chain, and the copolymer over which the bridge was constructed. If m-isophthalic acid is used, the bis-cyclo PUROPONEITO adduct of C62(COOH) 2H₂ will become easy to melt into a solvent, a condensation-polymerization reaction will become easy, and, moreover, it will become easy to adjust the molecular weight of a polymer.

[0015] Invention concerning claim 5 is invention concerning claim 3 or 4, and is the manufacture approach of the copolymer containing the fullerene whose monomer which has two amino groups and has conjugated-double-bond nature is the 4 and 4'-diamino diphenyl ether.

[0016]

[Embodiment of the Invention] As fullerene of this invention, although it is the most suitable, not only this but C70, C74, C76, C78, C80, C82, C84 and C90, and C96 grade are sufficient at the reason which prototype fullerene (C60) mentioned above. The copolymer of this invention can be manufactured using a monomer as shown in the left part of drawing 1 (c). At the reaction shown here, a polymerization advances by condensation between the monomer which has two amino groups, and the monomer which has two carboxyl groups. It is based on C62(COOH) 2H₂ containing fullerene as a monomer which has a carboxyl group. This copolymer

may be manufactured by carrying out a direct condensation polymerization by the monomer which has two amino groups for the bis-SHIKUROPUPONEITO adduct monomer of C62(COOH) 2H₂, and has conjugated-double-bond nature, without using m-isophthalic acid, although it is desirable to manufacture by carrying out a direct condensation polymerization by the monomer which has two amino groups for the bis-SHIKUROPUPONEITO adduct monomer of C62(COOH) 2H₂ with m-isophthalic acid, and has conjugated-double-bond nature.

[0017] Using m-isophthalic acid (C₆H₄(COOH) 2) has conjugated bond nature, and it is because accommodation of the molecular weight of a polymer is easy. When using m-isophthalic acid, as for the mole ratio 1:x of the bis-cyclo PUROPONEITO adduct of C62(COOH) 2H₂, and m-isophthalic acid, the value of x is chosen from the range of 0-100. It is the range of 1:0.2-1:50 preferably. When this x is except zero, the copolymer of this invention is expressed by the copolymerization macromolecule (poly (1, 4-oxybisphenylene fullerenebismethanocarboxamide-co-isophthalamide)) of 1 and 4-oxy-screw phenylene fullerene bis-methano KABOKISHIAMIDO and an iso FUTAREN amide on the chemical structure. The value of n which shows the lap of drawing 1 (c) is chosen from the range of 10-10000. As for the fullerene descendant object monomer used in here, it is desirable to have conjugated-double-bond nature before the functional group which produces a polymerization that the joint hand from fullerene should just be what has the cyclopropane ring.

[0018] Moreover, as a monomer which has an amino group, it is the monomer which has two amino groups, and it is required to have conjugated-double-bond nature. The 4 and 4'-diamino diphenyl ether is illustrated. Furthermore, if only the transformer -1 shown in drawing 2 (b) among various kinds of isomers is used, a principal chain will become a linear and various properties will demonstrate more effectively the bis-SHIKUROPUPONEITO adduct monomer of C62(COOH) 2H₂ used at the time of manufacture of a copolymer. However, in this invention, only either not only of the isomer of only the above-mentioned transformer -1 but transformers -2, transformers -3, or transformers -4 can also be classified and used.

[0019]

[Example] Next, the example of this invention is explained with the example of a comparison.

<Example 1> (a) The synthetic sulfonium ylid (sulfonium ylide) of sulfonium ylid was compounded by the well-known approach. Namely, one-mol bromoacetic acid ethyl agitated the one-mol methyl thioether at the room temperature under N₂ ambient atmosphere for 24 hours. thereby -- bromination -- dimethyl ethyl sulfonium (CH₃) (2SCH₂COOC₂H₅Br) deposited. the bromination carried out the ** exception -- dimethyl ethyl sulfonium was dried under the vacuum and the solvent was removed. this bromination -- dimethyl ethyl sulfonium was made to react [THF] with NaH of the equivalent under N₂ ambient atmosphere for 24 hours After filtering reaction mixture and removing NaBr, yellow residual liquor was evaporated, THF was removed and oily yellow sulfonium ylid (CH₃) (2SCH₂COOC₂H₅) was obtained.

[0020] (b) As shown in the reaction formula of the composite map 1 (a) of C62(COOH) 2H₂ In 300ml toluene, put in C60 [400mg], agitate it, and the toluene solution of C60 is prepared. After keeping this solution at 0 degree C under N₂ ambient atmosphere, the toluene solution of sulfonium ylid which dissolved the 181mg sulfonium ylid obtained above (a) in 20ml toluene in this solution was slowly dropped over about 1 hour, and C62(COOEt) 2H₂ were compounded. In this reaction synthesis object, it has the isomer of mono-adduct, bis-adduct (a transformer -1, a transformer -2, a transformer -3, a transformer -4, e-adduct), and tris adduct. Only the transformer -1 which produces branching on both sides in which C60 of a spherical carbon compound carries out phase opposite was classified from the reaction synthesis object which has these isomers using the separation column of liquid chromatography.

[0021] Subsequently, shortly after adding the 1ml methanol, having dissolved bis-adduct 100mg of only the transformer -1 which is C62(COOEt) 2H₂ in 70ml toluene under N₂ air current, and agitating this solution with about 20 times as many NaH as this by the mole ratio, as shown in the reaction formula of drawing 1 (b), the bis-adduct of C62(COOH) 2H₂ which are a product deposited with the generation of gas. This product was washed and filtered with toluene, the hexane, and the dilute sulfuric acid, and it washed with water so that that pH might be further set to 7. Finally it dried under the vacuum one whole day and night, and about 70mg bis-adduct of C62(COOH) 2H₂ was obtained.

[0022] (c) By the polymerization direct condensation-polymerization method, the copolymer of the shape of a chain which contains C60 in a principal chain was manufactured. That is, as shown in the reaction formula of drawing 1 (c), the bis-adduct of above-mentioned C62(COOH) 2H₂, the mixture (mixed mole ratio 1:1) 0.2m

mol of m-isophthalic acid, 4, the 4'-diamino diphenyl ether 0.2m mol, and the triphenyl FOSU 0.4m mol were dissolved in NMP 1ml under N₂ air current. In this solution, LiCl of 0.6mM added the liquid which dissolved in the pyridine which is 0.1ml, and agitated at 110 degrees C for 3 hours. NMP 10ml was further added as viscosity rose. Then, this solution was poured in into the 150ml methanol. This obtained the needlelike sludge. After the methanol washed this needlelike sludge 3 times, it boiled for 30 minutes in the methanol further, and NMP, a pyridine, and other ***** were removed. The 110mg needlelike sludge was obtained by drying this at 60 degrees C under a vacuum for 12 hours.

[0023] The 88mg needlelike sludge was obtained like the example 1 except having set the mixed mole ratio of the bis-adduct of C62(COOH) 2H₂ at the time of <example 2> copolymerization, and the mixture of m-isophthalic acid to 1:5.

[0024] The 71mg needlelike sludge was obtained like the example 1 except having set the mixed mole ratio of the bis-adduct of C62(COOH) 2H₂ at the time of <example 3> copolymerization, and the mixture of m-isophthalic acid to 1:50.

[0025] The 115mg massive sludge was obtained like the example 1 except having set the mixed mole ratio of the bis-adduct of C62(COOH) 2H₂ at the time of <example 4> copolymerization, and the mixture of m-isophthalic acid to 1:0 (it being un-using it about m-isophthalic acid).

[0026] The <example 1 of comparison> prototype fullerene (C60) was made into the example 1 of a comparison.

[0027] The 70mg needlelike sludge was obtained like the example 1 except having set the mixed mole ratio of the bis-adduct of C62(COOH) 2H₂ at the time of the <example 2 of comparison> copolymerization, and the mixture of m-isophthalic acid to 0:1 (it being un-using it about the bis-adduct of C62(COOH) 2H₂).

[0028] <Property of the obtained needlelike sludge> (1) About the thin film produced from the toluene solution of the bis-adduct monomer (Sign a shows drawing 3) of C62(COOH) 2H₂ of the infrared-spectroscopic-analysis example 1, and the last needlelike sludge (Sign b shows drawing 3) of an example 1, spectral analysis by the infrared absorption spectrum was performed. The result is shown in drawing 3. That whose infrared-absorption peak in the flexible mode C=O association was 1720cm⁻¹ in the monomer (sign a) had shifted to 1660cm⁻¹ in the last needlelike sludge (sign b) so that clearly from the arrow head of drawing 3. Formation of adjoining C-N association was accepted in the last needlelike sludge by this, and it was admitted that this needlelike sludge was the copolymer of this invention. The result with the same said of other examples 2-4 was obtained.

[0029] (2) When optical distribution measurement was performed about the last needlelike sludge of the determination-of-molecular-weight example 2 and average molecular weight was calculated, it was about 6x10⁴. Furthermore, about the last needlelike sludge of examples 1-3, when average molecular weight was calculated with the viscosity coefficient measuring method, becoming large was shown as the amount of mixing of molecular weight of m-isophthalic acid increased.

[0030] (3) The last needlelike sludge of the membrane formation nature examples 1-3 was dissolved in NMP, respectively, the glass plate was coated with each solution, and the thin film with a thickness of 0.1-0.3 micrometers was formed, respectively. The intrinsic viscosity of the solution of the example 3 of a mole ratio 1:50 was 1.4 g/dL, the viscosity of the solution of the example 2 of a mole ratio 1:5 was 1.2 g/dL here, and the viscosity of the solution of the example 1 of a mole ratio 1:1 was 0.7 g/dL. The thin film formed from the copolymer liquid of an example 1 presented deep brown, crocodiled slightly, and was lacking in flexibility. On the other hand, the thin film formed from the copolymer of examples 2 and 3 presented transparent light brown, and there is no crack and it was rich in flexibility.

[0031] (4) The last needlelike sludge of the thermal stability example 2 was heated in N₂ air current. Change was not seen by the description to 260 degrees C, but it turned out that it is stability thermally. When membrane formation nature was checked like the above (3) about the last needlelike substance of the example 2 after 200-degree-C heating, it was as eternal as heating before.

[0032] (5) Extent of absorption by the ultraviolet visible spectrum was investigated about the last needlelike sludge of the ultraviolet visible-spectrum measurement examples 1-4 and the examples 1 and 2 of a comparison. As shown in drawing 4, the spectrum of these copolymers changed from the insulator of the large band gap of 1:50 (example 3) of a low mole ratio even to the insulator of the narrower band gap of 1:1 of a high mole ratio. The copolymer (example 1) of the mole ratio 1:1 which doped the potassium showed the resistance of about

500 ohm-cm -1 at the room temperature. This shows that the copolymer of an example can combine the property of original fullerene. Absorption was not seen to 3.2eV but the copolymer (example 2 of a comparison) from m-isophthalic acid which does not contain C60, and the 4 and 4'-diamino diphenyl ether was colorlessness so that clearly from drawing 4 . the content of C60 increases -- alike -- following (example 3 -> example 2 -> example 1 -> example 4) -- the absorption end -- a long wave -- with the copolymer (example 1) of 1:1, the absorption end was prolonged to the low energy near 1.7eV, and elongation and a mole ratio presented deep brown to the merit side.

[0033]

[Effect of the Invention] As stated above, the copolymer of this invention can demonstrate more effectively the function as an optical element, an electric element, an electronic ingredient, or a magnetic material by a cyclopropane ring's constituting the two cash-drawer sections for association from fullerene, and extending the conjugated-double-bond nature of fullerene into a macromolecule principal chain.

[Translation done.]

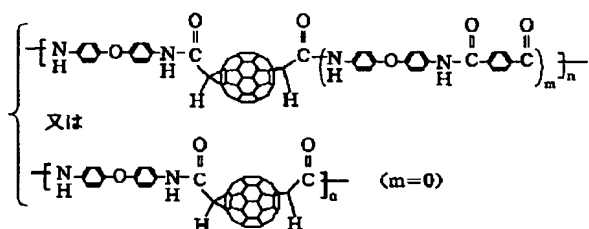
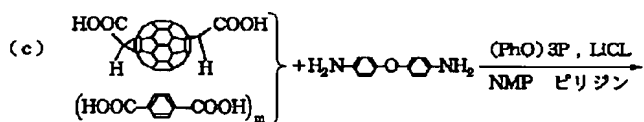
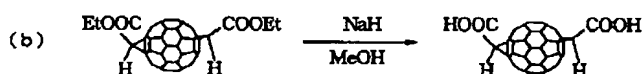
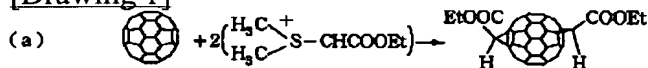
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

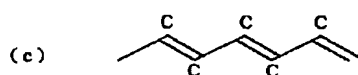
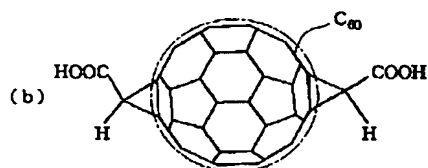
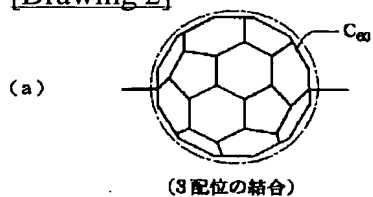
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

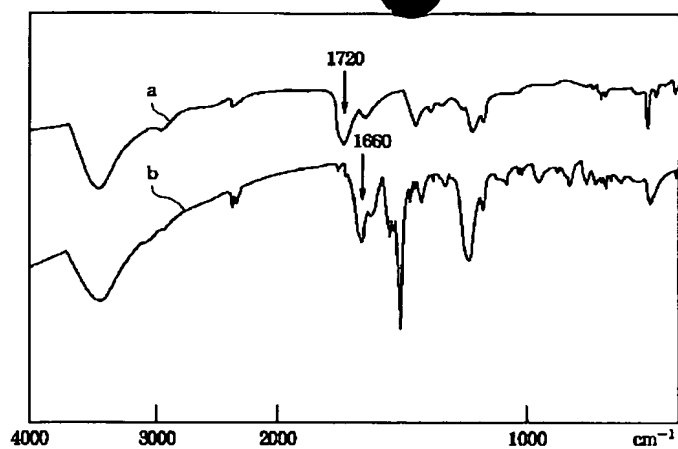
[Drawing 1]



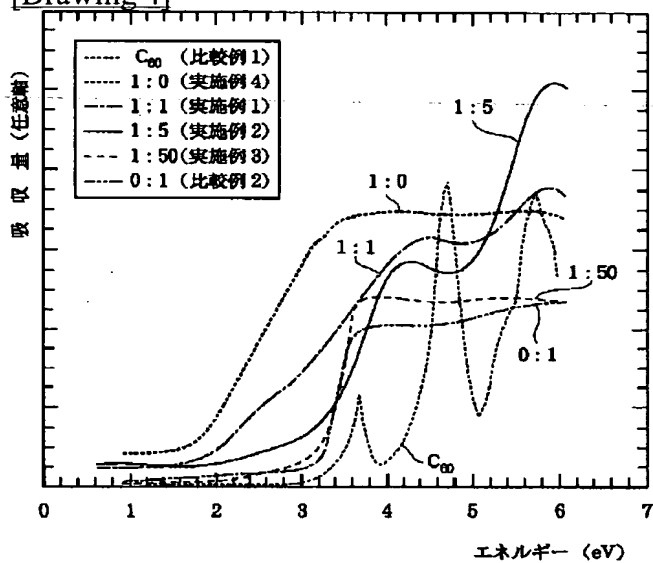
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]